

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

12

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-232003

(43)Date of publication of application : 05.09.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/02  
H01M 4/58  
H01M 4/66  
H01M 10/36

(21)Application number : 08-113695

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO  
LTD

(22)Date of filing : 08.05.1996

(72)Inventor : TERAOKA HIDEYUKI  
MACHIYAMA YOSHIAKI  
KOSEKI MITSURU  
HORIBA TATSUO  
TAMURA KOKI

(30)Priority

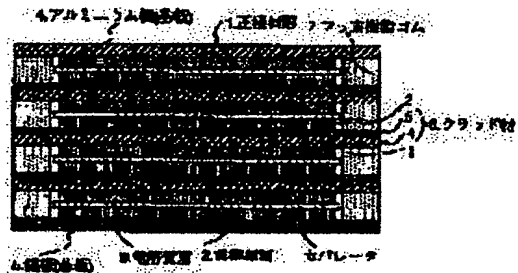
Priority number : 07328757 Priority date : 18.12.1995 Priority country : JP

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery having a structure for decreasing the current loss in a collector part and able to take out heavy current.

**SOLUTION:** A lithium secondary battery is provided with a laminated body in which a base plate 4 in which a positive electrode material layer 1 is arranged on only one surface, and having electronic conductivity, at least one base plate 5 in which a positive electrode material layer 1 is arranged on one surface and a negative electrode material layer 2 is arranged on the other surface, and having electronic conductivity, and a base plate 5 in which a negative electrode material layer 2 is arranged on only one surface are so laminated that all positive electrode material layers 1 may face the negative electrode material layers 2 through lithium ion conductive electrolytic layers 3 and that respective base plates and the positive electrode material layers 1 and the negative electrode material layers 2 may not brought in direct-contact with each other, and at least the positive electrode material layers, the negative electrode material layers and the electrolytic layers of the laminated body are shut off from the outside air.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-232003

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	C
				D
4/58			4/58	
4/66			4/66	A

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-113695

(22) 出願日 平成8年(1996)5月8日

(31) 優先権主張番号 特願平7-328757

(32) 優先日 平7(1995)12月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 寺岡 秀幸

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神

戸電機株式会社内

(72) 発明者 町山 美昭

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神

戸電機株式会社内

(72) 発明者 小関 満

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神

戸電機株式会社内

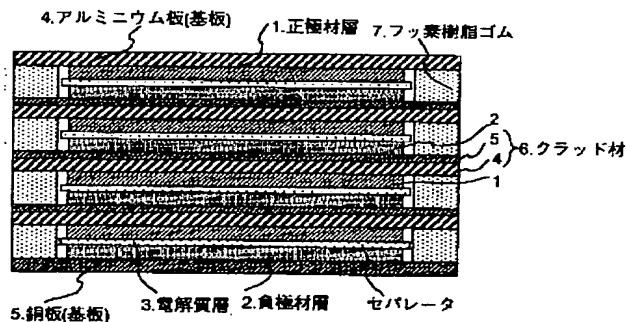
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 集電体部における電流損失を低減し、大電流を取り出すことのできる構造のリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 片面のみに正極材層を配した電子伝導性を有する基板と、少なくとも一枚の、片面に正極材層、他の面に負極材層を配した電子伝導性を有する基板と、片面のみに負極材層を配した電子伝導性を有する基板とを、リチウムイオン伝導性電解質層を介して全ての正極材層が負極材層と対向し、且つそれぞれの基板同士及び正極材層と負極材層が直接接触しないよう積層した積層体を備え、前記積層体の少なくとも正極材層、負極材層、電解質層を外気から遮断する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】片面のみに正極材層を配した電子伝導性を有する基板と、少なくとも一枚の、片面に正極材層、他の面に負極材層を配した電子伝導性を有する基板と、片面のみに負極材層を配した電子伝導性を有する基板とを、リチウムイオン伝導性電解質層を介して全ての正極材層が負極材層と対向し、且つそれぞれの基板同士及び正極材層と負極材層が直接接触しないよう積層した積層体を備え、前記積層体の少なくとも正極材層、負極材層、電解質層を外気から遮断する手段を有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】リチウムイオン伝導性電解質層の厚みが 1 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】リチウムイオン伝導性電解質層が液体であり、片面に正極材層、他の面に負極材層を配した電子伝導性を有する基板の、正極材層側の液体と負極材層側の液体とを液絡させない手段を有し、積層体の少なくとも正極材層、負極材層、電解質層を外気から遮断する手段に用いる材料が電気的に絶縁性で且つ耐電解液性であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】リチウムイオン伝導性電解質層中にセパレータを配することを特徴とする請求項 3 記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】正極材層、負極材層、電解質層を外気から遮断する手段に用いる材料及び／又は片面に正極材層、他の面に負極材層を配した電子伝導性を有する基板の、正極材層側の液体と負極材層側の液体とを液絡させない手段に用いる材料が、フッ素樹脂ゴム、ブチルゴム、シリコンゴムから選ばれる一種以上からなることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】負極材層が、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材を主成分とする材料からなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】負極材層が、リチウムイオンを吸蔵放出可能な材料を含み、当該材料が Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、In、Mg、Al、Zn から選ばれる元素を含む酸化物を少なくとも 1 種以上含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】正極材層が、コバルト、マンガン、ニッケル、バナジウムから選ばれる一種以上とリチウムからなる複合酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】正極材層が配される側の基板表面がアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス鋼から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】負極材層が配される側の基板表面が銅、

銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス鋼から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 11】片面に正極材層、他の面に負極材層を配する基板が、アルミニウム又はアルミニウム合金と、銅又は銅合金が接合されたものであり、正極材層が配される側がアルミニウム又はアルミニウム合金、負極材層が配される側が銅又は銅合金である請求項 1～8 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 12】接合された基板のアルミニウム又はアルミニウム合金厚みが、銅又は銅合金厚みよりも厚いことを特徴とする請求項 11 記載のリチウム二次電池。

【請求項 13】基板がアルミニウム又はアルミニウム合金に銅又は銅合金を圧着したものであることを特徴とする請求項 11 記載のリチウム二次電池。

【請求項 14】基板がアルミニウム又はアルミニウム合金に銅を電着あるいは無電解メッキしたものであることを特徴とする請求項 11 記載のリチウム二次電池。

【請求項 15】基板がアルミニウム又はアルミニウム合金に銅を蒸着したものであることを特徴とする請求項 11 記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】基板がアルミニウム又はアルミニウム合金に銅を溶射したものであることを特徴とする請求項 11 記載のリチウム二次電池。

【請求項 17】正極材層が配される側の基板表面、負極材層が配される側の基板表面の少なくとも一方が粗面化されていることを特徴とする請求項 1～16 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 18】積層体が積層方向に加圧されていることを特徴とする請求項 1～17 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 19】片面のみに正極材層あるいは負極材層を配した基板が、片面に正極材層、他の面に負極材層を配した基板よりも剛性が高いことを特徴とする請求項 18 記載のリチウム二次電池。

【請求項 20】積層体中で構成される複数の各セルの実容量の最小値／最大値の値が、0.8 以上であることを特徴とする請求項 1～19 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、特にその構造の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、エネルギー密度が高く、また電池の軽量化を図れるなどの利点を有し、注目されてきた。特に最近では負極にリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材を用いたリチウムイオン二次電池が普及しつつある。リチウムイオン二次電池は、図 4 に示す、特開平 6-310142 号公報に開示されているよ

うな円筒形のものが主流である。この理由は、円筒形二次電池の代表的な構成である、正極と負極をセパレータを介して巻き上げ、電池缶に挿入するいわゆる捲回式を採用することにより、正極、負極から電池外部へ電流を取り出すための集電構造を簡易化することができるためである。もしも図5に示す特開平6-333544号公報で提案されている積層式角形電池を構成した場合、その集電構造は複雑にならざるを得ない。そこで最近では、特開平6-260172号公報のように、角形リチウムイオン二次電池でも捲回式構造を採用することが提案されている。またリチウム二次電池の電解質は水溶液系ではなく、有機溶媒を含む非水溶液系が主に選択されている。非水溶液系は、水溶液系に比較してイオン伝導度が大幅に劣る。非水溶液系以外では、固体電解質が検討されているが、固体電解質は、非水溶液系の電解質よりもさらにイオン伝導度が劣る。従ってリチウム二次電池では、大電流を取り出すのは困難であるとされている。そこである程度大きな電流を取り出すために、電極を薄型化して電極面積を増大させ、反応面積を増やし、さらに上述したような捲回式構造を採用することがリチウムイオン二次電池では一般的である。金属リチウムを負極に用いたリチウム二次電池の場合でも、大電流を取り出すためには上記同様に電極を薄型化し、電極面積を増大させることが考えられる。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したように電極を薄型化し、電極面積を増大させるには、集電体として長尺の、面積の大きい金属箔を用いる必要がある。捲回式構造の電池では、集電体のごく一部分から端子部を通じて電池外部に電流を送り出すため、前記金属箔全域の電流密度は一定ではない。つまり、前記端子部から離れるに従いその集電体部の電流密度が小さくなる。このような集電体部におけるオーム損は無視できない。そこで生じる電流損失が非水溶液系の電解質を用いるリチウム二次電池の場合、大電流を取り出せないことの原因の一つになっている。当然、この問題は電極を大型化するに従い、つまり電池を大型化するに従い顕著になる。本発明の目的は、上記集電体部における電流損失を低減し、大電流を取り出すことのできる構造のリチウム二次電池を提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のリチウム二次電池は、片面のみに正極材層を配した電子伝導性を有する基板と、少なくとも一枚の、片面に正極材層、他の面に負極材層を配した電子伝導性を有する基板と、片面のみに負極材層を配した電子伝導性を有する基板とを、リチウムイオン伝導性電解質層を介して全ての正極材層が負極材層と対向し、且つそれぞれの基板同士及び正極材層と負極材層が直接接触しないよう積層した積層体を備え、前記積層体の少なくと

も正極材層、負極材層、電解質層を外気から遮断する手段を有することを特徴とする。前記外気から遮断する手段は、電流を取り出す端子部を除いて積層体全体を枠体等で覆うものであっても良い。このとき、リチウムイオン伝導性電解質層の厚みが1mm以下であることが好ましい。この理由は、電解質層の厚みが1mmを越えると、リチウム二次電池の利点である体積当たりのエネルギー密度が高い利点を生かすににくい点で不利なためである。

【0005】また、上記構成においてリチウムイオン伝導性電解質層が液体であり、片面に正極材層、他の面に負極材層を配した電子伝導性を有する基板の、正極材層側の液体と負極材層側の液体とを液絡させない手段を有し、積層体の少なくとも正極板層、負極板層、電解質層を外気から遮断する手段が電氣的に絶縁性で且つ耐電解液性の材料で前記積層体の少なくとも正極材層、負極材層、電解質層を外気から遮断することが好ましい。この構成では、電解質層中にセパレータを介在させても良い。セパレータの存在により基板同士及び正極材層と負極材層の直接の接触、つまり短絡を防止することができる。但しセパレータを介在させた場合、介在させない場合よりも電池の内部抵抗が僅かに増加するため、多少不利な面がある。片面に正極材層、他の面に負極材層を配した電子伝導性を有する基板の、正極材層側の液体と負極材層側の液体とを液絡させると、電池が有効に機能しないため、この点は十分注意が必要である。

【0006】上記積層体の少なくとも正極材層、負極材層、電解質層を外気から遮断する手段に用いる材料、及び／又は、正極材層側の液体と負極材層側の液体とを液絡させない手段に用いる材料の具体例として、フッ素樹脂ゴム、ブチルゴム、シリコンゴムから選ばれる一種以上からなるものを挙げることができる。この理由は、これらの材料はリチウム二次電池の電解液に多くに用いられる有機溶媒に対して極めて安定なためである。しかし特にこれらに限定されない。

【0007】また、上記構成において負極材層は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材を主成分とすることが好ましい。あるいはGe、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、In、Mg、Al、Znから選ばれる元素を含む酸化物を少なくとも1種以上含むことが好ましい。これらの材料は金属リチウムあるいはリチウム合金を負極材として使用した際の充電時のデンドライト生成を防ぎ、長寿命な電池を構成することができる利点があるためである。前記炭素材あるいは前記酸化物を負極材層の主成分とした場合の副成分は、前記炭素材あるいは前記酸化物を集電体に密着させるための結着剤等である。

【0008】また、上記構成において正極材層が、コバルト、マンガン、ニッケル、バナジウムから選ばれる一種以上とリチウムからなる複合酸化物を主成分とすることが好ましい。これらの材料は高い電位を示すことから

高電圧の電池を構成することができる利点があるためである。しかし特にこれらに限定されない。

【0009】また上記構成において、正極材層が配される側の基板表面がアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス鋼から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。これらの材料は、最も電子伝導性に優れた金属である銀等よりも比較的安価であるためである。また、アルミニウムは酸化環境下でも比較的安定であり、且つ比重の小さい金属であることから軽量化が図れる利点があり、この中では最も好ましいといえるが、特にこれに限定されない。また、上記構成において負極材層が配される側の基板表面が銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス鋼から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。これらの材料は、最も電子伝導性に優れた金属である銀等よりも比較的安価であるためである。銅はこれらの中で最も高い電子伝導性を示すことから最も好ましいといえるが、特にこれに限定されない。上述したことから、片面に正極材層、他の面に負極材層を配する基板は、アルミニウム又はアルミニウム合金と、銅又は銅合金が圧着等の手法で接合されたものであることが基板の材料としては最も適していると言える。特に電池の軽量化及び基板の機械的強度の観点から、接合された基板のアルミニウム又はアルミニウム合金厚みが、銅又は銅合金厚みよりも厚いことが好ましいと言える。また、正極材層が配される側の基板表面、負極材層が配される側の基板表面の少なくとも一方が粗面化されていることが好ましい。これは、正極材層と基板表面との密着性を向上させ、且つ正極材層と基板表面との接触面積を増大させることにより大電流を取り出せる効果が得られるためである。アルミニウム又はアルミニウム合金と、銅を接合する手法、且つ／又は、銅表面を粗面化する手法の具体例としては、アルミニウム又はアルミニウム合金表面への銅の電着、無電解メッキ、蒸着、機械的な研磨、溶射等があるが、特にこれらに限定されない。

【0010】また、上記構成において、前記積層体が積層方向に加圧されていることが好ましい。但し、電解質層が液体の場合には電解質層中にセパレータを配する必要がある。この加圧の程度は、用いる正極材層、負極材層、電解質層の違いによってそれぞれ最適値が異なる。しかし、正極材層、負極材層は、加圧により、基板との密着性が向上し、活物質利用率が向上する点で有利である。上記加圧をした場合、積層体の両端にある基板、ここでは片面のみに正極材層あるいは負極材層を配した基板が、積層体の両端以外にある基板、ここでは片面に正極材層、他の面に負極材層を配した基板よりも剛性が高いことが好ましい。この理由は、上記加圧の仕方によっても異なるが、加圧力をほぼ直接受けとめるのは積層体の両端にある基板であり、この部分が変形するのを防ぐためである。積層体の両端以外の基板は、それ程剛性の

高さを考慮する必要はないと考えられる。上記基板の剛性を高くする手段の例として、積層体中のそれぞれの基板の材質、構成が同じ場合、厚みを大きくする等があるが、特にこれに限定されない。

【0011】また、上記構成において積層体中で構成される複数の各セルの実容量の最小値／最大値の値が、0.8以上であることが好ましい。これは大電流を得ることとは直接結びつかないが、上記複数のセルを直列に配した構成では、セルの実容量が小さいものが過充電あるいは過放電される恐れがある。例えば非水溶液系のリチウム二次電池では、過充電あるいは過放電すると電解液が分解、変質し、寿命低下の要因となる。サイクル寿命性能を要求されるような二次電池にとって各セルの実容量の最小値／最大値の値は設計上重要である。上記実容量とは、各セルを予め電解質が実質的に分解、変質しない程度まで充電し、その後電解質が実質的に分解、変質しない程度まで放電した際の放電容量である。これは電池構成前に各セル単位を実際に充放電したり、単位セルの正極活物質質量、負極活物質質量を測定することで検証可能である。このとき、用いる正極材層、負極材層、電解質層や、充放電条件によってその値（放電容量）は異なる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、図1に示す本発明のリチウム二次電池の断面図を用いて説明する。正極材層1にはLiCoO<sub>2</sub>粉末と結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを所定量混合したものをを用いた。負極材層2には黒鉛粉末と結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを所定量混合したものをを用いた。リチウムイオン伝導性の電解質層3としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を所定量溶解したものをを用い、厚さ0.2mmのポリプロピレン不織布セパレータに含浸させた。片面のみに正極材層1を配した電子伝導性を有する基板としては、厚さ0.5mmのアルミニウム板4を用いた。その片面に上記正極材層1を塗着した。片面のみに負極材層2を配した電子伝導性を有する基板としては、厚さ0.5mmの銅板5を用いた。その片面に上記負極材層2を塗着した。これはそれぞれ1枚ずつ用意した。図3に示すように、片面に正極材層1、他の面に負極材層2を配した電子伝導性を有する基板としては、厚さ20μmのアルミニウム板4に厚さ10μmの銅板5を公知の方法で圧着成形したクラッド材6を用いた。これを3枚用意し、それぞれのアルミニウム面側に上記正極材層1、銅面側に上記負極材層2をそれぞれ塗着した。上記各部材を、図1に示すように電解質層3を介して全ての正極材層1と負極材層2が対向するように積層し、且つそれぞれの基板同士、及び正極材層1と負極材層2が直接に接触しないようにして電池を形成した。このときの積層体中で構成される各セルの実容量の最小値／最大値の値は1.0となるよう予め各セ

ルの正極材層1、負極材層2中の活物質量を調整した。前記電池は、各セルに用いている正極活物質、負極活物質に同じ材料を選択したため、充電率、放電率を変えても各セルの実容量の最大値/最小値の値は変わらない。また、ここでの電解質層の厚みは0.2mmである。さらに、正極材層1、負極材層2、電解質層3は外気、特に大気中の水分に触れると劣化する恐れがあるので、図1に示すようにフッ素樹脂ゴム7及び図示しないシリコン製のシーラントを用い、電池を密閉化した。これら一連の操作は全て大気中の水分を除去したグローブボックス内で行った。

【0013】図1の構成のリチウム二次電池は、正極材層1、負極材層2が接触するクラッド材6全体が集電体と、各セルを直列に接続するための接続端子を兼ね備えている。また、片面に正極材層1又は負極材層2が接触するアルミニウム板4あるいは銅板5全体が、集電体と電池外部への正極端子、負極端子を兼ね備えている。つまり、各単セルからその外部へ電気を取り出す際に生じる集電体部におけるオーム損を生じない構造である。従って前記オーム損に起因する電流損失がなく、大電流を取り出すことができる。また、この構成の電池は、単セルを直列に接続したものであるため、セルの積層数を調整することでほぼ任意の電圧を得ることができ、高電圧、大電流の電池、つまり高エネルギー密度リチウム二次電池の設計も可能である。

【0014】

【実施例】

(実験1) 本発明のリチウム二次電池と、従来の捲回式構造のリチウム二次電池とを比較検討した結果を以下に述べる。従来の捲回式構造のリチウム二次電池の、正極材層材料及びその総量、負極材層材料及びその総量、電解質層材料及びその総量、セパレータ、正極材層及び負極材層の集電体との総接触面積、正極材層及び負極材層が接する集電体の材質、電解質層の厚み、を上述した本発明のリチウム二次電池と同様に調整して作製した。上述した本発明のリチウム二次電池（以下、実施例1と略記する）と、上記捲回式構造のリチウム二次電池（以下、従来例と略記する）をそれぞれ0.5CmAの充電率で完全充電した後、0.5CmA、1.0CmA、3.0CmAの放電率で放電した際の放電電氣量を表1に相対値で示した。ここでは実施例1の電池を0.5CmAの放電率で放電した際の放電電氣量を1.00とした。

【0015】

【表1】

	放電率 (CmA)		
	0.5	1.0	3.0
実施例1	1.00	0.97	0.94
従来例	0.96	0.91	0.87

【0016】表1から明らかなように実施例1の電池は、従来例の電池に比較して飛躍的に放電電氣量が増加している。このことは、実施例1の電池が、従来例の電池に比較して大電流を取り出すことができることと同義である。

【0017】(実験2) 実施例1の電池において、正極材層及び負極材層が接触する基板表面をSiC研磨紙(400番)で研磨し、粗面化した。これ以外は実施例1の電池と同条件で作製した電池を実施例2の電池とし、実験1と同様の試験をした。その結果を表2に示す。ここでも実施例1の電池を0.5CmAの放電率で放電した際の放電電氣量を1.00とし、その相対値で示した。

【0018】

【表2】

	放電率 (CmA)		
	0.5	1.0	3.0
実施例2	1.02	0.99	0.96

【0019】表1、表2から明らかなように、基板表面を粗面化することによってさらに放電電氣量が増加した。つまりさらに大電流を取り出すことができた。基板表面を粗面化する手段としては、研磨の他に蒸着、電着、無電解メッキ、溶射等があり、これらの手法でも同様の効果が得られる。

【0020】(実験3) 図2に示すように、実施例1の電池をボルト8、ナット9、絶縁ワッシャ10により5kg/cm<sup>2</sup>で積層体を積層方向に加圧させた電池を作製した。これを実施例3の電池とし、実験1と同様の試験をした。その結果を表2に示す。ここでも実施例1の電池を0.5CmAの放電率で放電した際の放電電氣量を1.00とし、その相対値で示した。

【0021】

【表3】

	放電率 (CmA)		
	0.5	1.0	3.0
実施例3	1.05	1.02	0.99

【0022】表1、表3から明らかなように、積層体を加圧することによってさらに放電電氣量が増加した。つまりさらに大電流を取り出すことができた。積層体を積層方向に加圧する際にはその加圧力、加圧方法あるいは



電池構造にも左右されるが、例えば図2に示されるような積層体の両端にある基板に加圧の応力が加えられる構造の電池では少なくとも片面のみに正極材層あるいは負極材層を配した基板が、加圧に耐えうる程度に剛性が高いことが望ましい。しかし片面に正極材層、他の面に負極材層を配した基板は、それ程剛性の高さを考慮する必要はないと考えられる。

【0023】(実験4)実施例1の電池において、積層体中で構成される各セルの実容量の最小値/最大値の値を0.9(実施例4)、0.8(実施例5)、0.7

(実施例6)になるよう、且つ正極材層及び負極材層の活物質量を、それらの総量が等しくなるよう調整して電池を作製した。実施例1、実施例4、実施例5、実施例6の各電池を実施例1の電池における0.5CmA相当の電流で充電、0.5CmA相当の電流で放電を繰り返すサイクル試験に供した。放電電気量が初期の70%になった時点を寿命時期と判断し、そこまでの充放電サイクル数を表4に相対値として示した。ここでは実施例1のサイクル数を1.00とした。

【0024】

【表4】

	サイクル数(相対値)
実施例1	1.00
実施例4	0.95
実施例5	0.90
実施例6	0.70

【0025】表4から明らかなように、積層体中で構成される各セルの実容量の最小値/最大値の値が0.8を下回ると急激にサイクル寿命が低下することがわかる。この理由は明らかではないが、積層体中で構成される実容量の最小値のセルは、その他のセルに比較し高率充電、高率放電されているため、本実験で、ある値以上の充電率で充電、あるいはある値以上の放電率で放電した場合、電解質の劣化が激しくなったと考える。しかし実施例6の電池は、実験1の試験条件では充放電初期において実施例1の電池と同様の結果が得られたので、大電流を取り出す性能は問題ない。

【0026】実施例1～6は負極に黒鉛を用いたいわゆるリチウムイオン二次電池だが、負極に金属リチウムあるいはリチウム合金を用いた場合でも、本発明の電池構造を採用することによって、負極に金属リチウムあるいはリチウム合金を用いた捲回式構造の電池と比較して大電流が得られる。また、負極に炭素材を用いる場合、結晶性の高い黒鉛以外、いわゆる非晶質炭素でもリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材であれば本実施例と同様な効果が得られる。また、リチウムイオンを吸蔵放出可能な材料としてGe、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、In、Mg、Al、Znから選ばれる元素を含む酸化物の少なくとも1種以上を用いてもよい。具体例としてG

eO、GeO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO、In<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Sn<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(x+y=1)等がある。またこれらの酸化物の非量論的化合物が使用可能である。また、実施例1～6では電解質層として有機溶媒を含む液体を用いたが、特にそれに限定されるものではなく、リチウムイオン伝導性のものであれば、窒化リチウム等の固体電解質であっても良い。固体電解質を用いたときの利点は、積層体を加圧させた場合でもセパレータを必要としないため、製造が容易になることである。また、実施例1～6では正極材層にLiCoO<sub>2</sub>を主成分としたものを用いたが、LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(x+y=1)、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の一種以上を用いても同様な結果が得られた。また、正極材中に導電剤として黒鉛や、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、アルミニウム等の金属粉を含ませてもよい。その場合、実施例1～6よりもさらに大電流を得られる可能性がある。また、実施例1～6では正極材層及び負極材層に用いる結着剤として、ポリフッ化ビニリデンを用いたが、ポリテトラフッ化エチレン、エチレン-プロピレン-ジエン三共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴム等を用いても良い。また、実施例1～6では基板にアルミニウム板、銅板、アルミニウムと銅を圧着させたクラッド材を用いたが、これらに限定されるものではなく、アルミニウム合金、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、ステンレス鋼等を用いても同様な結果が得られる。また、実施例1～6では電池密閉用材料と、正極材層側の液体と負極材層側の液体とを液絡させない手段とに用いる耐電解液性の材料として、フッ素樹脂ゴムを用いたが、ブチルゴム、シリコンゴムから選択される一種以上を用いても良い。また、実施例1～6ではセパレータとして厚さ0.2mmの不織布セパレータを用いたが、厚さ数十μm程度のポリプロピレン微多孔膜等も用いることができる。

【0027】

【発明の効果】本発明の電池構造を採用することで集電体部における電流損失を低減し、大電流を取り出すことのできる構造のリチウム二次電池を提供することができた。また本発明の電池構造では、高エネルギー密度リチウム二次電池の設計も可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池の断面図である。

【図2】本発明のリチウム二次電池の断面図である。

【図3】片面に正極材層、他の面に負極材層を配した基板の断面図である。

【図4】従来のリチウム二次電池の断面図である。

【図5】従来のリチウム二次電池の断面図である。

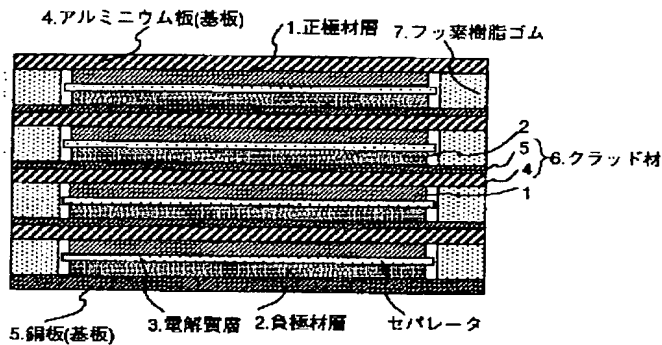
【符号の説明】

1. 正極材層

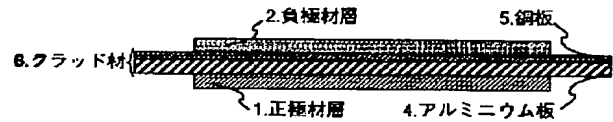
- 2. 負極材層
- 3. 電解質層
- 4. アルミニウム板
- 5. 銅板
- 6. クラッド材

- 7. フッ素樹脂ゴム
- 8. ボルト
- 9. ナット
- 10. 絶縁ワッシャ

【図1】

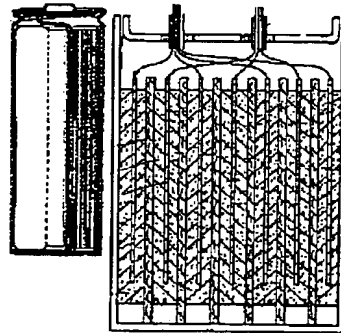


【図3】

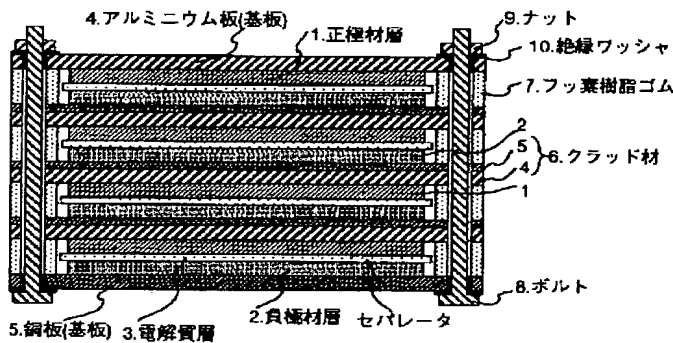


【図4】

【図5】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H 0 1 M 10/36

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/36

技術表示箇所

A

(72) 発明者 堀場 達雄

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神  
戸電機株式会社内

(72) 発明者 田村 弘毅

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神  
戸電機株式会社内